

• 综述 •

丁基橡胶疲劳性能的影响因素及研究进展

杜明欣*, 邢文芳, 刘学通, 官志欣, 杨敬亭, 刘坤

(山东非金属材料研究所, 济南 250031)

摘要:丁基橡胶(IIR)具有优良的气密性、耐热老化性、高阻尼性等理化性能,被广泛应用于轮胎、减震制品、防水建材等领域。2018年,我国丁基橡胶产能居世界之首,但国内市场仍然对外存度高,国内产品还存在牌号少、产品综合性能差等问题。本文依据橡胶疲劳的机理,对近期丁基橡胶疲劳性能方面的研究工作进行跟踪汇总,综述了各影响因素条件(生胶结构、硫化胶配方组成、外界环境等)对丁基橡胶耐疲劳老化和疲劳破坏性能的影响,为丁基橡胶产品的分子结构设计与应用配方设计提供借鉴与参考,助力丁基橡胶产业发展。

关键词:丁基橡胶; 疲劳; 老化; 寿命

Influencing Factors and Research Progress on Fatigue Properties of Butyl Rubber

DU Ming-xin*, XING Wen-fang, LIU Xue-tong, GONG Zhi-xin, YANG Jing-ting, LIU Kun

(Shandong Nonmetallic Material Institution, Jinan 250031, China)

Abstract:Due to its excellent physical and chemical properties such as air tightness, heat aging resistance, and good damping, butyl rubber (IIR) is widely used in tires, shock absorption products, waterproof building materials, etc. In 2018, the China's production capacity of butyl rubber ranked first in the world. However, the import volume is still very high because of some problems such as few brands and poor product performance. In this paper, research work on the fatigue properties of butyl rubber is reviewed. According to the mechanism of rubber fatigue, factors affecting the fatigue aging resistance and fatigue failure performance of butyl rubber, such as: raw rubber structure, formula composition, external environment, etc. are introduced. It provides reference for the molecular structure and application formula design of butyl rubber and helps the development of the butyl rubber industry.

Keywords: Butyl rubber; Fatigue; Aging; Lifetime

丁基橡胶(IIR)是世界四大合成橡胶胶种之一,它是异丁烯与微量异戊二烯经过阳离子共聚反应获得的无规共聚物,其主链含有大量高饱和基团,其中侧甲基数量很多(结构如图1(a)所示)。这种结构赋予了丁基橡胶优良的理化性能,如耐热老化性^[1]、气密性^[2]、高阻尼性^[3]、耐酸碱腐蚀^[4]、介电性能^[5]等。由于主链为非极性,丁基橡胶耐油性较差,硫化速度较慢,自粘性与互粘性都

比较差,因而对其改性,开发了卤化丁基橡胶,卤素主要以烯丙基卤原子的形式结合,结构如图1(b)所示。卤素的引入使丁基橡胶的硫化速度加快,与高不饱和橡胶间的相容性改善,促进了与其他橡胶间的共硫化反应,在自粘与互粘性方面也显著提升,大大拓宽了丁基橡胶的应用领域,基于以上特点,丁基橡胶被广泛应用于轮胎内胎、气密层、硫化胶囊、电线电缆、药用瓶塞和减震支座

收稿:2022-03-09;修回:2022-05-25

* 通讯联系人:杜明欣(1979-),研究员,硕士研究生导师,主要从事特种橡胶密封材料研究及制品的开发。

E-mail:lw18660406953@163.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.02.005

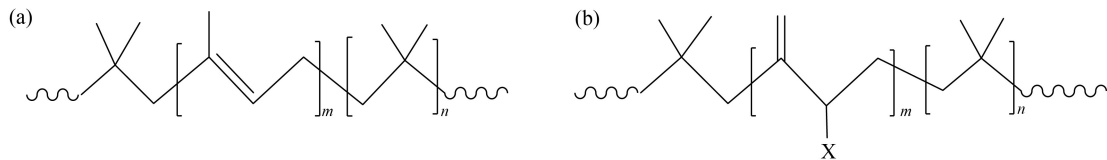


图 1 IIR 和 XIIR 的分子结构

Figure 1 The molecular structures of IIR (a) and XIIR (b)

等制品中^[6~11]。

我国 IIR 生产技术起步较晚,产品牌号少、质量稳定性差,市场应用基础比较薄弱,虽然 2018 年国内总产能达 39.5 万吨,居世界第一,但同年进口量达 24.1 万吨,部分产能还释放^[12,13]。目前,国内 IIR 产品在一些应用领域还未能满足市场需求,尤其是在高端领域更是完全依赖进口,与 Exxon Mobil、Arlanxeo 等知名公司的产品相比,存在较大差距,这对国内 IIR 产业的发展带来了巨大的挑战。因此,大力开展 IIR 的生产技术、结构与性能、产品应用性能等方面的研究,对积极推动我国 IIR 产业发展是非常必要的。

本文以橡胶疲劳老化性能和疲劳破坏机理为研究对象,对影响 IIR 的疲劳老化特性与疲劳寿命的因素,如生胶结构、硫化胶配方组成、机械应力-应变特征与环境因素等进行了综述,希望为耐疲劳型 IIR 产品的分子结构设计与产品应用配方设计提供借鉴与参考。

1 橡胶疲劳机理与影响因素概述

橡胶材料疲劳过程非常复杂,影响因素众多,人们对橡胶材料疲劳机理的研究仍处于理论建立阶段,还未形成完善的理论体系,研究对象主要为天然橡胶、丁苯橡胶等几种常用胶种,关于 IIR 疲劳机理的研究更是鲜有报道。

目前橡胶材料疲劳机理研究的主流理论有机机械破坏理论、热疲劳理论和力化学理论。机械破坏理论提出橡胶材料的疲劳是由施加到材料上的机械力,使其在受力过程中结构与性能发生了变化,最终导致材料疲劳失效,认为化学反应过程未起到主导作用。热疲劳理论则认为橡胶材料在长期动态载荷作用下,发生形变,材料内部的分子链间摩擦生热,导致内部温度升高,加速热氧老化反应,最终导致材料疲劳失效。然而,力化学理论结合以上两种理论,提出橡胶的疲劳过程是力作用下的化学反应过程,材料在力作用下活化氧化,分子链在疲劳过程中由于机械力作用产生活性自由

基,自由基与使用环境中的氧或臭氧等反应,发生氧化老化,促使分子链断裂,产生微裂纹,微裂纹在外力的作用下逐步扩展为裂纹,最终导致材料的疲劳失效。实际的疲劳过程,橡胶材料通常既有因机械力产生热引起的老化(结构变化)破坏(化学过程),也有因纯机械力引起的裂纹萌生及扩展破坏(物理过程),因此力化学理论被较多研究者们支持。但是,该理论也存在一些不完善的地方,如难以解释橡胶在真空或者在惰性气体中的疲劳失效机理^[14,15]。

另有研究者^[16~18]认为橡胶的疲劳破坏是材料本身存在的内部缺陷(包括微裂纹、气泡等)在外界载荷的反复作用下扩展,逐步形成裂纹,最终导致材料疲劳破坏。其裂纹的传播方式和扩展速度主要受橡胶材料本身的粘弹性和无机填料分布的影响,粘弹性的影响表现为很强的时间/温度依赖性。

在橡胶材料的疲劳寿命预测方面,研究者将疲劳过程分为裂纹形成阶段和裂纹扩展阶段,裂纹形成阶段主要指裂纹成核和微观裂纹增长两个过程,裂纹扩展阶段包括宏观裂纹扩展与瞬时断裂。研究者通常以此对两个阶段分别进行考虑和测算,建立橡胶材料的疲劳寿命预测模型。近期大量研究发现^[19~22],低周疲劳条件下,裂纹形成早,裂纹成核寿命短,裂纹扩展寿命接近疲劳寿命,因此在低周疲劳设计时,研究人员只需考虑裂纹扩展寿命。但在高周疲劳时,裂纹成核寿命在疲劳寿命中占主导地位,因此在高周疲劳设计时,既要考虑裂纹成核寿命也要考虑裂纹扩展寿命。

随着材料表征方法的进步,研究人员发现橡胶材料在疲劳过程中出现的宏观可见裂纹是微观初始缺陷持续扩展的结果。因此,可将上述两个阶段统一起来,对橡胶材料的微观疲劳裂纹成核和扩展两个过程进行同时研究。越来越多的研究人员以此为基础做了大量的试验和理论研究^[23~25]。

在橡胶制品的设计中,研究者^[26]将橡胶材料的疲劳问题分为两个方面考虑,一是材料是否能

持久地保持原设计物理性能,二是材料在使用中是否能够经受长时间的多次变形(长寿命)。前者为耐疲劳问题,其配方设计观念不涉及橡胶中可能发生的结构变化因素(松弛机理),后者为耐疲劳破坏问题,其配方设计理念涉及橡胶中发生的结构变化因素(松弛机理)。然而,从耐疲劳和耐疲劳破坏这两个角度出发,其对材料的要求是不同的,橡胶本身的特性很难同时满足这两方面的要求,因此橡胶制品最宜配方的设计,需结合诸多物理性能和外在使用工况综合考虑。

综上可知,橡胶材料耐热氧老化性、粘弹性、复合材料内部缺陷及使用环境等是影响其耐疲劳性能的主要因素。因此,本文就 IIR 的生胶结构、硫化胶配方组成、硫化胶网络结构、老化性能等内在因素和机械应力-应变特征、环境因素等外因分别综述其对疲劳性能的影响。

2 生胶结构对耐疲劳性能的影响

生胶的分子结构决定其耐热性、结晶性和力学损耗等性能,这些性能也同时影响橡胶的耐疲劳性能。IIR 的玻璃化转变温度(T_g)约 $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$,与天然橡胶的 T_g (约 $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$)较为接近,因主链饱和度高,耐热性能优异,用其制作的内胎比天然橡胶内胎的耐疲劳性能较好,使用寿命更长^[27]。在相同应力条件作用下,相对分子质量高的试样因其定伸应力较高,其最大应变低于相对分子质量低的样品,受热和氧的作用较弱,其耐疲劳性能好^[28]。

IIR 分子链上的少量异戊二烯结构单元,能够提供交联反应点^[29],其含量用生胶的不饱和度来表示。研究表明,不同不饱和度的 IIR 在硫化特性^[30]与疲劳过程中的老化行为存在差异,在屈挠龟裂过程中不饱和度高的硫化胶表面出现的微裂纹浅,疲劳寿命较长^[31]。

IIR 上引入卤素后(结构差异如图 1 所示),XIIR 和 IIR 两者的老化历程与老化性能完全不同。大量研究表明,IIR 与 XIIR 具有不同的热氧老化机理^[32~34]。IIR 降解反应活化能存在高温和低温两个竞争反应,实验测算高温区域($80\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)的热氧降解反应活化能为 $85\sim 87\text{ kJ/mol}$,低温区域为($23\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)的活化能为 49 kJ/mol ,共聚单体异戊二烯的消耗与链断裂反应表明低温区以异戊二烯结构单元的降解为主^[33]。在 IIR 分子链的基础上引入卤素后,热解反应中因卤素容

易脱除,在低温区域($23\sim 70\text{ }^{\circ}\text{C}$)以链式裂解反应为主导,发生卤族元素脱去以及烯丙基基团断裂,反应活化能溴化丁基橡胶(BIIR)为 22 kJ/mol ,氯化丁基橡胶(CIIR)的为 52 kJ/mol ;当在高温区域($80\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)热解反应以链交联反应为主,从而使稳定性提高,BIIR 活化能是 121 kJ/mol ,CIIR 的为 114 kJ/mol ,其活化能明显高于 IIR^[34]。因此,在低温区域,BIIR 的抗氧化性能略低于 IIR,而在高温区域,BIIR 的抗氧化性能较优。

张丽丽等^[35]在半钢子午线轮胎气密层胶配方设计中采用再生 BIIR 替代再生 IIR,结果发现替代前后硫化特性与物理性能相当,硫化胶的耐屈挠次数在同一水平范围内,但替代后胶料屈挠裂口发生晚,裂口增长速率前期慢、后期稍快,气密性和耐屈挠性能也略好,说明再生 BIIR 对提高硫化胶的气密性和耐疲劳性能有利。

氯化丁基橡胶具有耐化学品、耐热性和耐老化性能优越,低透气性等特点,被广泛应用于轮胎气密层的制作。蒋喜志等^[36]结合复合材料的可设计性,将 CIIR 应用于 30 MPa 纤维缠绕复合材料航空动力气瓶内衬的制作。试制品在工作压力 35 MPa 的条件下,样件的疲劳次数不超过 300 次,年压降不超过 2 MPa 。

低 T_g (玻璃化温度)橡胶比高 T_g 橡胶的弹性好,易形变,生热低,耐疲劳性能好,但从机械疲劳机理角度考虑,在低应变疲劳条件下,橡胶分子松弛特性起决定作用,橡胶的玻璃化温度愈高,耐疲劳破坏性能愈好;在高应变疲劳条件下,防止微破坏扩展的因素起着决定作用,具有拉伸结晶性的橡胶耐疲劳破坏性能较高^[26]。山东京博化工研究院在 IIR 中引入高极性的环氧基团,开发了环氧化度为 95% 的环氧化丁基橡胶,使分子链柔顺性下降,玻璃化转变温度升高,同时,在拉伸状态下会出现拉伸结晶现象,其伸张疲劳寿命较改性前增加了近两倍,耐屈挠性能也远远优于未改性 IIR 和 BIIR^[37]。

3 复合材料配方对耐疲劳性能的影响

橡胶制品的疲劳寿命与胶料配方设计息息相关,尤其是硫化剂体系、填料和防护体系等的选择对橡胶材料耐疲劳性能影响很大。通常认为,硫化剂体系的选择是仅次于胶种选择的另一个重要因素。

李跃等^[38]研究了不同硫化体系对溴化丁基橡

胶气密层性能的影响。当单独使用金属氧化物硫化 BIIR, 硫化胶具有最优的耐热氧老化性能; 硫磺硫化能够提高硫化效率、硫化胶抗撕裂和耐屈挠裂口增长性能, 但降低了硫化胶的耐老化性能; ZnO/S 硫化体系使用 2,2'-二硫代二苯并噻(促进剂 DM)可提高胶料的加工安全性和耐热氧老化性能; ZnO/S/DM/MgO 硫化体系中加入氧化镁使气密层胶料的综合物理性能和加工性能更优异。其他研究表明, BIIR 经酚醛树脂^[39]、马来酰亚胺^[40]、4,4'-亚甲基二(N-苯基马来酰亚胺)^[41]硫化体系硫化后, 较传统硫磺、半有效和有效硫化体系硫化的硫化胶, 具有较好的耐热老化性能和耐臭氧老化性能, 表面不易出现裂纹, 而经硫磺硫化的表面易出现裂纹, 这可能主要与硫化胶中形成的交联键的强弱有关。

配方中的防老剂可延缓橡胶材料在疲劳过程中发生结构变化, 尤其在高温下, 防老剂在材料中可有效缓解应力活化所引起的氧化反应和臭氧龟裂反应, 从而延长橡胶制品的使用寿命。肖琪等^[42]研究了液体 2,4-二(正辛基硫亚甲基)-6-甲基苯酚(抗氧剂 1520)对 BIIR 老化性能的影响, 结果表明抗氧剂 1520 明显提高了 BIIR 的热降解反应表观活化能, 使得 BIIR 热分解反应机理由相界面反应机理转变为更复杂的三级化学反应机理。武海川^[43]采用溶液法制备了添加不同防老剂的 BIIR, 经差示扫描量热法实验研究了抗氧剂对 BIIR 氧化诱导期的影响, 结果表明抗氧剂 1330(1,3,5-三甲基-2,4,6-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)苯)的效果优于抗氧剂 1010(四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯)。

与橡胶亲和性好的补强性填料如炭黑和白炭黑, 在疲劳形变过程中能够改变橡胶的局部形变、网络结构和粘弹行为, 这些因素直接影响橡胶的耐疲劳性能和抗裂纹增长特性^[44]。通常炭黑的粒径越小, 结构度越高, 分散就越困难, 但硫化胶的性能越好, 材料在疲劳破坏过程中裂纹的产生与增长速度也越慢。这些填充材料用量的选择视具体疲劳老化条件而定, 通常在负荷一定时可适度提高填充量, 而在应变一定的条件下, 应尽量减少填充量。另一方面, 橡胶复合材料在低于初始强度的应力持续作用下, 最终会由于内部裂纹或表面裂纹的扩张发生断裂。填料是裂纹成核与扩展的主要来源之一^[45]。炭黑在胶料中的体积分数可

改变橡胶动态力学性能, 如模量、损耗因子($\tan\delta$)等^[46]。不同种类的炭黑会导致不同的微观和宏观粗糙度、断口形貌及其疲劳寿命^[47]。白炭黑在复合橡胶材料中通常与硅烷偶联剂作用, 与聚合物形成次价键力, 由于其硅烷与橡胶亲和性不佳, 与炭黑相比, 硅烷易聚集形成簇团结构, 该团簇结构的稳定性也较差, 导致复合材料的耐疲劳性能较差^[48]。

在改善 BIIR 聚合物性能方面, 石墨烯及其衍生物被认为是一种非常有前景的纳米填充材料^[49,50]。韩潇^[51]利用石墨烯微片(GNPs)改善了 BIIR 的物理机械强度, 同时实验发现适量的石墨烯微片还能改善材料的热导性能, 在压缩疲劳过程中表现出升温低, 耐老化性能优异等特点。李培耀等^[52]采用机械共混法, 用蒙脱土纳米填料对 BIIR 进行填充改性, 制备了剥离型 BIIR/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料, 研究结果表明, OMMT 的加入不仅使 BIIR 的物理性能提升, 还使耐热稳定性和耐撕裂性能显著改善。其他的无机填料因补强性差, 添加后会改变材料的刚度和滞后性, 对临界撕裂能影响较大, 造成复合材料体系的不均一, 使裂纹发生剪短与偏离、分支与钝化。另外填料的凝聚也会加大材料的缺陷和裂纹数量。因此对疲劳寿命要求较高的橡胶制品而言, 无机填料用量不能太高。

Lu 等^[53]设计了带有末端修饰酚羟基和胺基的聚氨基胺树枝状大分子(G2 PAMAM-H), 将其作为改性剂用于改善 CIIR 配合体系, 实验分析结果表明复合材料除阻尼性能改善外, 还通过上述改性胶引入了多个氢键, 表现出了独特的自愈合能力, 在实际应用中能够有效延长橡胶材料的寿命。

IIR 与饱和度较高的橡胶并用能够有效地提高其耐老化性能, 如将 IIR 或 XIIR 与一定量的 EPDM 并用。相关研究表明, 饱和橡胶 EPDM 具有优异的耐臭氧、耐热和耐天候老化性能, 且与 IIR 和 XIIR 具有良好的相容性, 与 IIR 并用时, 少量 EPDM 可提高 IIR 的最高热分解温度、热分解活化能和耐臭氧老化性能, 抗疲劳性能也得到提高, 推测在老化过程中 EPDM 起到抑制 IIR 交联和分子主链断裂的作用^[54]。Botros 等^[55]的研究表明, 当 IIR/EPDM 并用比为 70/30 时, 所制备的并用胶复合材料具有较为优异的耐热氧老

化性能。另有研究报道的 IIR/EPDM 并用复合材料,在 IIR/EPDM 比为 98/5 时,与不并用 EPDM 和并用较多 EPDM 的硫化胶相比,硫化胶抗疲劳性能最优,且在热老化后也具有优良的耐疲劳性能^[56]。

4 外界因素对耐疲劳性能的影响

机械负荷条件即应力-应变条件(如应力、应变幅值、振动频率、应变速率、应变波形)与橡胶材料的受力状况及其失效行为密切相关。

IIR 与聚烯烃橡胶在单轴和等双轴试验条件下的静态和动态疲劳失行试验研究结果表明^[57],IIR 在高载荷条件下静载荷单轴破坏性能优于聚烯烃橡胶,而聚烯烃橡胶在低载荷下的破坏性能较优。在疲劳加载条件下,两种材料的破坏次数均随试验频率的增加而减少。与聚烯烃橡胶相比,IIR 胶的失效时间分布更窄。

橡胶材料在使用环境中通常都伴随着热氧作用。其中温度对 IIR 的热氧老化性能影响非常大,在较低温下,温度影响橡胶的松弛时间及其物理机械性能,在较高温度下,橡胶材料都会发生降解反应,导致材料的使用失效,温度对材料使用寿命的影响也是显而易见的。其次,有氧环境是影响橡胶耐高温性能非常重要的外界因素。在无氧情况下,多数橡胶都能承受 175 ℃ 的高温,而氧气和臭氧会使橡胶裂纹增长加速,橡胶迅速老化降解。相关研究表明,炭黑填充橡胶材料的临界撕裂能也随温度的升高呈指数级趋势递减^[58]。

Kannan 等^[59]采用阿累尼乌斯方程预测法研究了不同温度下 BIIR 在个人防护用品中的应用性能变化情况,结果表明温度对 BIIR 的疲劳寿命影响显著。在 40 ℃ 使用条件下 BIIR 的使用寿命约为 89 年,而在 50 ℃ 下 BIIR 的使用寿命仅为 25 年。

郑静等^[60]应用二维红外光谱实时追踪了 IIR 的老化过程,研究发现降解过程结构的演变最先发生在分子主链亚甲基上,随后快速生成含氧产物,结合扩散控制氧化机理通过基元方程建立了氧化动力学模型,预测 IIR 在高温 175 ℃ 的老化速率是室温(25 ℃)下的 7425 倍。IIR 的机械力学性能随着老化时间的延长,呈现下降的趋势,拉伸强度逐渐下降,扯断伸长率初期下降显著,后期趋于定值,定伸应力和硬度先增大后趋于平缓。

光老化是导致聚合物材料降解的主要因素之

一,尤其是阳光中的紫外光(波长为 150~400 nm)对聚合物的破坏非常严重。Jellinek 等^[61]研究了 IIR 在 NO₂、SO₂ 和臭氧气氛中受到紫外光(波长大于 280 nm)照射后的老化情况,对比照射前后样品的粘度,发现紫外线照射促发了 IIR 主链的断裂反应。Singh 等^[62]研究了在空气气氛中,−15~45 ℃ 时,波长为 366 nm 紫外光对 IIR 的性能的影响情况,研究结果表明,随着老化时间的延长,IIR 分子主链断裂,相对分子质量减小,羰基指数不断上升,过氧化物的浓度先增大后减小。

Smith 等^[63]采用 γ 辐照法,研究了 γ 射线辐射剂量和老化温度对炭黑填充 IIR 的物理性能影响,指出 IIR 的老化过程是塑性向脆性转变的变化过程。提出在辐照过程中 IIR 发生交联和断链两种竞争反应,配方的炭黑在降解过程中也起到了改性橡胶分子链的作用。在温度不变时,辐射剂量增大,硫化胶 50% 和 100% 的定伸应力增加,同时拉伸强度不断减小;辐射剂量一定时,老化温度是关键因素,起着重要作用,20 ℃ 下 IIR 以交联反应为主,温度为 70 ℃ 时 IIR 以分子主链断裂反应为主。

5 结语

我国 IIR 产业目前处于产品高端化转型阶段,为适应轮胎高性能化发展需要,需从 IIR 生胶的结构,以及 IIR 应用配方等方面提升丁基性能的耐疲劳性能,同时也应开展多因素条件下 IIR 材料疲劳属性、疲劳机理,及疲劳寿命预测研究。特别是动态疲劳下经历多轴负载疲劳过程研究,鲜有报道,仍是具有挑战性的课题,今后应加强这方面的研究,将 IIR 的疲劳理论与实际应用产品结合起来,促进 IIR 产品品质的提升与应用领域的开拓。

参考文献:

- [1] 张国杰,王清才,周志峰,张又文,赵天琪. 丁基橡胶老化与稳定化的研究进展. 橡胶科技, 2019, 17(1), 5-10.
- [2] Yang, S. Q.; Wu, H.; Li, C. H.; Xiong, Y.; Guo, S. Y. Constructing oriented two-dimensional large-sized modified graphene oxide barrier walls in brominated butyl rubber to achieve excellent gas barrier properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12(3), 3976-3983.
- [3] Shen, M.; Xia, L.; Feng, Q.; Zhang, J.; Li,

- J.; Guo, S. Damping characteristics of a multilayered constrained beam using viscoelastic butyl rubber layer with wide temperature range. *Mater. Express*, **2021**, 11(3), 372-380.
- [4] Khamani, S.; Sadeghi, G. M. M.; Talebi, S. Butyl rubber-aluminum adhesion: the effect of acidic and alkaline environments on adhesion strength. *J. Polym. Environ.*, **2018**, 26(3), 989-998.
- [5] Ruan, M. N.; Yang, D.; Guo, W. L.; Huang, S.; Wu, Y. B.; Wang, H.; Wang, H. M.; Zhang, L. Q. Improved electromechanical properties of brominated butyl rubber filled with modified Barium titanate. *RSC Adv.*, **2017**, 7(59), 37148-37157.
- [6] 黄勤, 任鹏杰, 曹扬. EXXON IT0316 弹性体在丁基橡胶内胎中的应用. *轮胎工业*, **2017**, 37(5), 293-295.
- [7] 赫炜, 邱迎昕, 陈家辉, 范屏, 龚惠勤, 李静. 星形支化丁基橡胶 S-IIR1451 的性能及其在硫化胶囊中的应用. *轮胎工业*, **2019**, 39(9), 548-553.
- [8] Shiva, M.; Kamkar Dallakeh, M.; Ahmadi, M.; Lakhi, M. Effects of silicon carbide as a heat conductive filler in butyl rubber for bladder tire curing applications. *Mater. Today Commun.*, **2021**, 29, 102773.
- [9] Zhao, M.; Li, X. H.; Zhang, D.; Zhao, L. S. Determination of antioxidant 264 in the butyl rubber stopper and the compatibility with recombinant potent antitumor and antiviral protein injection. *J. Anal. Methods Chem.*, **2020**, 2020, 8827925.
- [10] 庄婷婷. 丁基橡胶阻尼性能及其应用进展. *塑料工业*, **2018**, 46(9), 22-25.
- [11] Lee, S. R.; Bae, K. M.; Baek, J. J.; Kang, M. C.; Lee, T. I. Adhesion enhancement between aluminum and butyl rubber by (3-mercaptopropyl) trimethoxy silane for vibration damping plate. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **2021**, 35(10), 1114-1124.
- [12] 魏绪玲, 龚光碧, 徐典宏, 翟云芳, 朱晶, 梁滔, 燕鹏华, 孟令坤. 丁基橡胶研究进展. *合成橡胶工业*, **2020**, 43(5), 431-437.
- [13] 燕鹏华, 梁滔, 朱晶, 魏绪玲, 孟令坤, 徐典宏, 翟云芳, 梁立嘉. 丁基橡胶行业现状分析. *弹性体*, **2020**, 30(6), 62-65.
- [14] 欧阳素芳, 王丽静. 橡胶疲劳失效行为的研究进展. *橡胶科技*, **2015**, 13(3), 5-10.
- [15] 董月, 周睿, 辛振祥. 橡胶动态疲劳失效机理的研究进展. *特种橡胶制品*, **2017**, 38(5), 69-74.
- [16] 上官文斌, 聂均, 魏玉明, 吴启红, 孔占军. 橡胶扭转减振器滑移转矩计算方法研究. *振动工程学报*, **2016**, 29(1), 96-104.
- [17] Wang, X. L.; Shangguan, W. B.; Rakheja, S.; Li, W. C.; Yu, B. A method to develop a unified fatigue life prediction model for filled natural rubbers under uniaxial loads. *Fatigue Fract. Eng. Mater. Struct.*, **2014**, 37(1), 50-61.
- [18] Luo, R. K.; Mortel, W. J.; Wu, X. P. Fatigue failure investigation on anti-vibration springs. *Eng. Fail. Anal.*, **2009**, 16(5), 1366-1378.
- [19] 陈传尧. 疲劳与断裂. 武汉: 华中科技大学出版社, **2002**.
- [20] 张安哥, 朱成九, 陈梦成. 疲劳、断裂与损伤. 成都: 西南交通大学出版社, **2006**.
- [21] 董月香, 高增梁. 疲劳寿命预测方法综述. *大型铸锻件*, **2006**, (3), 39-41.
- [22] 伍颖. 断裂与疲劳. 武汉: 中国地质大学出版社, **2008**.
- [23] Mars, W.; Fatemi, A. A literature survey on fatigue analysis approaches for rubber. *Int. J. Fatigue*, **2002**, 24(9), 949-961.
- [24] 刘君. 防振橡胶材料疲劳寿命研究方法综述. *中国石油和化工标准与质量*, **2019**, 39(18), 139-140.
- [25] 张天华, 许喆, 王伟. 交错结构免充气安全轮胎的静态接地性能和疲劳寿命的有限元分析与预测. *橡胶工业*, **2018**, 65(12), 1383-1386.
- [26] 右田哲彦, 江伟. 橡胶的疲劳与疲劳破坏: 关于机理与配方设计. *橡胶译丛*, **1981**, 8(2), 1-19.
- [27] 郑鹏, 王中岳, 孟唯, 雷惠举, 李云, 王重, 赵光, 计强. 丁基橡胶内胎应用研究进展. *弹性体*, **2020**, 30(1), 75-78.
- [28] Zhao, J. C.; Li, Q.; Shen, X. Y. Finite element analysis and structure optimization for improving the fatigue life of rubber mounts. *J. Macromol. Sci. A*, **2008**, 45(7), 542-547.
- [29] Lee, S.; Jeon, H. U.; Choi, S. H. Degree of unsaturation dependence of curing reaction for butyl rubber complexes. *Polym. Korea*, **2021**, 45(4), 552-559.
- [30] 王鹤, 杨鑫, 赵树高. 异戊二烯含量对硫黄硫化丁基橡胶性能的影响. *橡胶工业*, **2017**, 64(3), 157-161.
- [31] 何丽霞, 瞿金磊, 刘莉, 刘光烨, 刘福胜, 马骥, 孙立水. 丁基橡胶的结构对硫化胶疲劳性能的影响. *高分子材料科学与工程*, **2021**, 37(1), 81-87.
- [32] Chen, H. B.; Peng, Q. S.; Jian, Y.; Wang, P. C.; Zhang, F. S. Thermal degradation and pyroly-

- sis study of brominated butyl rubber-based damping material. *Polym. Adv. Technol.*, **2020**, 31(2), 204-213.
- [33] Pazur, R. J.; Petrov, I. The thermo-oxidation of isoprene containing copolymers of isobutylene: activation energies and reactions from room temperature to 100 °C. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2015**, 113, 55-65.
- [34] Pazur, R. J.; Petrov, I. The thermo-oxidation of chlorinated and brominated isobutylene-co-isoprene polymers: activation energies and reactions from room temperature to 100 °C. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2015**, 121, 311-320.
- [35] 张丽丽, 刘自光, 花曙太, 周兵, 邢涛, 陈雪梅. 再生溴化丁基橡胶在半钢子午线轮胎气密层胶中的应用. *轮胎工业*, **2019**, 39(8), 474-475.
- [36] 蒋喜志, 费春东, 杨丽萍, 姜广祥. 氯化丁基橡胶的高压气密性能. *纤维复合材料*, **2005**, 22(2), 22-24.
- [37] 黄河三角洲京博化工研究院有限公司, 山东京博中聚新材料有限公司. 一种高性能丁基橡胶及其制备方法和应用. 中国, CN 114015170A. 2021-11-15.
- [38] 李跃, 汪灵. 不同硫化体系对溴化丁基橡胶气密层性能的影响研究. *世界橡胶工业*, **2017**, 44(11), 17-20.
- [39] 郑华, 赵静波, 肖箐, 郭娜, 张茂启. 硫化体系对 BIIR/NR 轮胎内衬层胶料性能的影响. *弹性体*, **2016**, 26(1), 29-32.
- [40] Dutta, N. K.; Tripathy, D. K. Influence of curing systems on the properties of bromobutyl rubber: Part III—effect of different types of curing systems on the cure characteristics, physical properties and thermo-oxidative degradation characteristics. *Polym. Degrad. Stabil.*, **1992**, 36(1), 73-80.
- [41] Sathi, S. G.; Jang, J. Y.; Jeong, K. U.; Nah, C. Thermally stable bromobutyl rubber with a high crosslinking density based on a 4, 4'-bismaleimido-diphenylmethane curing agent. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, 133(42), 44092-44106.
- [42] 肖琪, 李树新, 陈琼枫, 武海川. 抗氧剂 1520 对溴化丁基橡胶热降解行为的影响. *石油化工高等学校学报*, **2014**, 27(5), 1-6.
- [43] 武海川, 郭文莉, 李树新, 阮梦楠, 张兰. 添加不同抗氧剂后溴化丁基橡胶抗氧化能力的表征. 2014 年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文集 (上册). 成都, **2014**, 318-320.
- [44] Klüppel, M. The role of filler networking in fatigue crack propagation of elastomers under high-severity conditions. *Macromol. Mater. Eng.*, **2009**, 294(2), 130-140.
- [45] Huneau, B.; Masquelier, I.; Marco, Y.; Le Saux, V.; Noizet, S.; Schiel, C.; Charrier, P. Fatigue crack initiation in a carbon black-filled natural rubber. *Rubber Chem. Technol.*, **2016**, 89(1), 126-141.
- [46] Warasitthinon, N.; Robertson, C. G. Interpretation of the $\tan\delta$ peak height for particle-filled rubber and polymer nanocomposites with relevance to tire tread performance balance. *Rubber Chem. Technol.*, **2018**, 91(3), 577-594.
- [47] Fukahori, Y.; Hon, A. A.; Jha, V.; Busfield, J. J. C. Modified Guth-gold equation for carbon black-filled rubbers. *Rubber Chem. Technol.*, **2013**, 86(2), 218-232.
- [48] Bhattacharyya, S.; Lodha, V.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Guha, A.; Sarkar, P.; Saha, T.; Bhowmick, A. K. Influence of highly dispersible silica filler on the physical properties, tearing energy, and abrasion resistance of tire tread compound. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(18), 47560.
- [49] Cui, Y. B.; Kundalwal, S. I.; Kumar, S. Gas barrier performance of graphene/polymer nanocomposites. *Carbon*, **2016**, 98, 313-333.
- [50] Kotal, M.; Banerjee, S. S.; Bhowmick, A. K. Functionalized graphene with polymer as unique strategy in tailoring the properties of bromobutyl rubber nanocomposites. *Polymer*, **2016**, 82, 121-132.
- [51] 韩潇, 隆燕妮, 李要山, 陈朝晖. 石墨烯微片在溴化丁基橡胶中的应用研究. *大众科技*, **2018**, 20(2), 7-10.
- [52] 李培耀, 宋国君, 杨晓宇, 王立, 谷正, 杨淑静. 溴化丁基橡胶/有机蒙脱土纳米复合材料的制备和性能研究. *现代化工*, **2010**, 30(9), 59-61.
- [53] Lu, Y.; Wang, J. C.; Wang, L.; Song, S. Q. Diphenolic acid-modified PAMAM/chlorinated butyl rubber nanocomposites with superior mechanical, damping, and self-healing properties. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2021**, 22(1), 14-25.
- [54] Zaharescu, T.; Jipa, S.; Giurginca, M.; Podina, C. Evaluation of compatibility of EPDM and butyl rubber—II. Thermal and radiation stability. *Polym. Degrad. Stabil.*, **1998**, 62(3), 569-574.
- [55] Botros, S. H. Thermal stability of butyl/EPDM

- rubber blend vulcanizates. *Polym. Degrad. Stabil.*, **1998**, 62(3), 471-477.
- [56] Karaağaç, B.; Kaner, D.; Deniz, V. The effects of compatibility on the mechanical properties and fatigue resistance of butyl/EPDM rubber blends. *Polym. Compos.*, **2010**, 31(11), 1869-1873.
- [57] McKenna, G. B.; Penn, R. W. Time-dependent failure of a polyolefin rubber candidate material for blood pump applications. *J. Biomed. Mater. Res.*, **1980**, 14(5), 689-703.
- [58] Luo, W. B.; Li, M.; Huang, Y. J.; Yin, B. Y.; Hu, X. L. Effect of temperature on the tear fracture and fatigue life of carbon-black-filled rubber. *Polymers*, **2019**, 11(5), 768.
- [59] Kannan, G. K.; Gaikwad, L. V.; Nirmala, L.; Kumar, N. S. Thermal ageing studies of bromo-butyl rubber used in NBC personal protective equipment. *J. Sci. Ind. Res.*, **2010**, 69(11), 841-849.
- [60] 郑静, 向科伟, 黄光速. 红外光谱研究丁基橡胶老化机理及寿命预测. *宇航材料工艺*, **2013**, 43(1), 89-92.
- [61] Jellinek, H. H. G.; Hrdlovic, P. Chain scission of butyl rubber by nitrogen dioxide. II. Photo-oxidation as function of nitrogen dioxide, oxygen pressure, and temperature. *J. Polym. Sci. A-1 Polym. Chem.*, **1971**, 9(5), 1219-1233.
- [62] Singh, R. P.; Chandra, R. Ageing of butyl rubber against UV irradiation. *Polym. Photochem.*, **1982**, 2(4), 257-267.
- [63] Smith, M.; Berlioz, S.; Chailan, J. F. Radiochemical ageing of butyl rubbers for space applications. *Polym. Degrad. Stabil.*, **2013**, 98(2), 682-690.